



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  
PATENTAMT

## (12) Patentschrift

(10) DE 43 25 167 C 1

(51) Int. Cl. 5:

H 01 L 41/22

DE 43 25 167 C 1

- (21) Aktenzeichen: P 43 25 167.6-35  
 (22) Anmeldetag: 27. 7. 93  
 (43) Offenlegungstag: —  
 (45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 22. 9. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

## (73) Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 80636 München, DE

## (74) Vertreter:

Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01189 Dresden

## (72) Erfinder:

Gesemann, Hans-Jürgen, Dr., 09130 Chemnitz, DE; Seffner, Lutz, Dr., 01109 Dresden, DE; Völker, Karin, 01686 Weinböhla, DE

## (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 29 33 978 A1  
EP 3 28 290 A1

## (54) Verfahren zur Herstellung von PZT-Schichten

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete des Maschinenbaus und der Dickschichttechnik und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PZT-Schichten, wie sie z. B. bei der Beschichtung von Druckwalzen zur Anwendung kommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die PbO-Verdampfung und die Querkontraktion der PZT-Schichten zu vermindern, so daß derartige PZT-Schichten mit Methoden der Dickschichttechnik auf Unterlagen aufgebracht werden können und somit haftfeste piezoelektrische Schichten bis zu einer Dicke von 300 µm hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von PZT-Schichten durch Dickschichttechnik auf einem Träger, bei dem die PZT-Schichten einfach modifiziertes PZT und/oder PZT mit Komplexperowskit enthalten, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß PZT mit einem Zr-Gehalt X von  $X \geq X_p + 0,02 \leq X_p + 0,10$ , wobei  $X_p$  der Zr-Gehalt der Grundzusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze ist, die durch das  $K_t$ -Maximum bestimmt wird, eingesetzt wird.

DE 43 25 167 C 1

## Beschreibung

- Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete des Maschinenbaus und der Dickschichttechnik und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PZT-Schichten, wie sie z. B. bei der Beschichtung von Druckwalzen zur Anwendung kommen.
- Dünne Schichten auf der Basis von Bleititanatzirkonat (PZT) werden auf verschiedene Trägermaterialien hergestellt (US 4 636 378 und A.S.Balla u. K.M.Nair, Ceramic Transactions, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1992, Vol. 25). Zu diesen Trägermaterialien gehören Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> u. a. Die dünnen PZT-Schichten werden für Speicherzwecke verwendet oder sie dienen wissenschaftlichen Zwecken.
- Die Herstellung solcher Schichten erfolgt über verschiedene Verfahren. Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung solcher PZT-Schichten sind das Sputterverfahren und das Sol-Gel-Verfahren. So hergestellte Schichten haben eine Schichtdicke im Bereich von 1 µm.
- Dicke Schichten auf Trägermaterialien, wie z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate, existieren noch nicht, obwohl Interesse daran besteht. Man kann sogar sagen, daß die Verfahren der Dickschichttechnik auf PZT-Versätze nicht angewendet werden können. Das hat Ursachen, die in den Eigenschaften des PZT begründet sind. Zwei Hindernisse stehen der Nutzung von PZT in Dickschichttechnik entgegen.
- Einerseits führen die traditionell hohen Sintertemperaturen von ca. 1200°C beim Einbrand der Schichten zu einem hohen PbO-Verlust. Dieser PbO-Verlust tritt bevorzugt an der Oberfläche auf und führt dazu, daß die Eigenschaften des PZT vollständig verändert werden.
- Andererseits bringt der Effekt der Querkontraktion Schwierigkeiten bei der Benutzung mit sich. Es liegt im Wesen des Piezoeffektes, daß beim Anlegen einer Spannung eine Dehnung in Richtung der Polarisierung und des Feldes erfolgt. Senkrecht zu diesem Effekt tritt eine Querkontraktion auf. Das bedeutet, daß sich die aufgebrachte Schicht auf der Unterlage zusammenzieht, was bei der vorliegenden festen Haftung nur bedingt möglich ist. Die auftretenden Kräfte können sehr groß sein und bis zur Verbiegung des Substrates oder zur Abplatzung der Schicht führen.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die PbO-Verdampfung und die Querkontraktion bei PZT-Schichten zu vermindern, so daß derartige PZT-Schichten mit Methoden der Dickschichttechnik auf Unterlagen aufgebracht werden können und somit haftfeste piezoelektrische Schichten bis zu einer Dicke von 300 µm hergestellt werden können.
- Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst.
- Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von PZT-Schichten auf einem Träger. Die dabei entstehenden PZT-Schichten enthalten einfach modifiziertes PZT und/oder PZT mit Komplexperowskit. Erfundungsgemäß wird das PZT, welches in Dickschichttechnik aufgebracht wird, mit einem Zr-Gehalt X von  $X \geq X_p + 0,02 \leq X_p + 0,10$ , wobei  $X_p$  der Zr-Gehalt der Grundzusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze ist, die durch das K<sub>r</sub>-Maximum bestimmt wird, eingesetzt.
- Vorteilhafterweise wird als PZT ein weiches PZT mit einer remanenten Polarisation P<sub>r</sub> bei 50 Hz von  $\geq 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  eingesetzt.
- Ebenfalls vorteilhafterweise wird ein PZT mit einer Sintertemperatur von  $\geq 1050^\circ\text{C}$  eingesetzt.
- Das zur erfundungsgemäßen Herstellung von PZT-Schichten eingesetzte einfach modifizierte PZT und/oder PZT mit Komplexperowskit zeigt als ternäres System im Phasendiagramm eine morphotrope Phasengrenze tetragonal – rhomboedrisch (pseudokubisch). Diese Phasengrenze kann sich je nach Zusammensetzung in ihrer Lage quantitativ verändern, aber das qualitative Verhalten bleibt immer gleich. In der Nähe dieser morphotropen Phasengrenze zeigen die Piezodaten ein charakteristisches Verhalten. Dieses charakteristische Verhalten ist an einem Modellsystem S/X ermittelt und in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Aus diesen Abbildungen ist zu erkennen, daß wichtige Piezoeigenschaften, wie der Koppelfaktor K<sub>r</sub>, die ungepolte DK ε<sub>r</sub>, die gepolte DK ε<sup>T</sup><sub>33</sub>, die Dickendehnung S<sub>3</sub>, die Querkontraktion S<sub>1</sub> und die remanente Polarisation P<sub>r</sub> in der Nähe dieser Phasengrenze ein Maximum besitzen.
- Dieser Zusammenhang an sich ist bekannt.
- Völlig überraschend ist jedoch, daß die Querkontraktion S<sub>1</sub> im rhomboedrischen Gebiet im Verhältnis zur Dickendehnung S<sub>3</sub> schnell abnimmt, so daß ein hohes Anisotropieverhältnis A von über 7 entsteht.
- Weiterhin ist überraschend, daß parallel zum hohen Anisotropieverhältnis die remanente Polarisation P<sub>r</sub> bei Kurzzeitpolung relativ hoch bleibt.
- Und ebenfalls überraschend ist, daß die Hysteresekurve bei 50 Hz fast identisch mit der Hysteresekurve bei 25 sec ist, wodurch die erfundungsgemäßen Materialien äußerst leicht im Kurzzeitbereich polbar sind.
- Aus den Abbildungen ist zu erkennen, daß diese vorteilhaften Eigenschaften nur in einem schmalen Bereich um die Phasengrenze gemeinsam auftreten.
- Im weiteren wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.
- Auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat wird ein Komplexperowskit der Zusammensetzung
- Pb(ZrxTi<sub>0,795-X</sub>(Zn<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)<sub>0,067</sub>(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0,138</sub>)O<sub>3</sub> + Z,
- wobei für Z 1 Gew-% NiO und für X 42 Mol-% eingesetzt wird, in Form von Schlicker oder Paste aufgebracht und bei 1050°C 1 Stunde eingebrannt und mit einer Deckelektrode versehen.
- Der Wert von X ist vorab ermittelt worden, indem mehrere Versätze des Komplexperowskits mit einem X-Gehalt von 38,5 bis 40 Mol-%, gestaffelt um 0,5 Mol-%, hergestellt worden sind und an ihnen der Koppelfaktor K<sub>r</sub> gemessen worden ist. Der K<sub>r</sub>-Wert erreichte bei X = 39,5 Mol-% ein Maximum. Dazu wurden mindestens 2 Mol-% dazugerechnet und der X-Wert erhalten, der in den Versatz eingesetzt worden ist.
- Die so hergestellte Schicht zeigt folgende Eigenschaften:

DE 43 25 167 C1

$\epsilon_{33}$	800	
$P_r$ (statisch)	10,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (2 kV/mm Aussteuerung)	
$P_{r50}$ (50 Hz)	10,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (2 kV/mm Aussteuerung)	
Koerzitivfeldstärke	800 V/mm	5
$S_3$ -Wert	$5 \times 10^{-4}$	
Querkontraktion $S_1$	$8 \times 10^{-5}$ (an einer Scheibe gemessen)	
Haftfestigkeit	beim Polen gegeben	

Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von PZT-Schichten auf einem Träger, bei dem die PZT-Schichten einfach modifiziertes PZT und/oder PZT mit Komplexperowskit enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die PZT-Schichten durch Dickschichttechnik aufgebracht werden und daß PZT mit einem Zr-Gehalt X von  $X \geq + 0,02 \leq X_p + 0,10$ , wobei  $X_p$  der Zr-Gehalt der Grundzusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze ist, die durch das  $K_r$ -Maximum bestimmt wird, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als PZT ein weiches PZT mit einer remanenten Polarisation  $P_r$  bei 50 Hz von  $\geq 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein PZT mit einer Sintertemperatur von  $\leq 1050^\circ\text{C}$  eingesetzt wird.

20

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

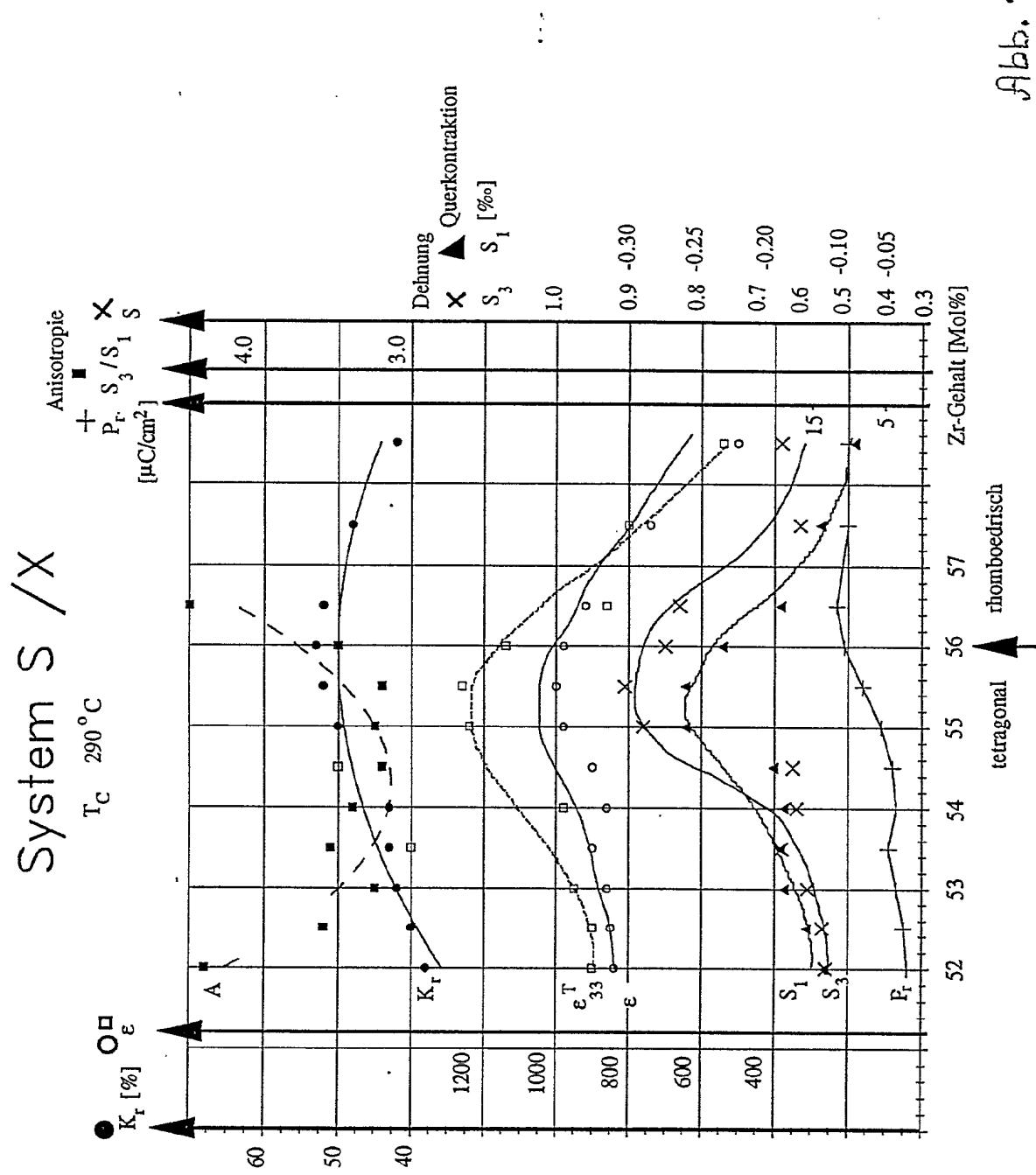
55

60

65

**- Leerseite -**

1



System S/X  
 $T_c 290^\circ$

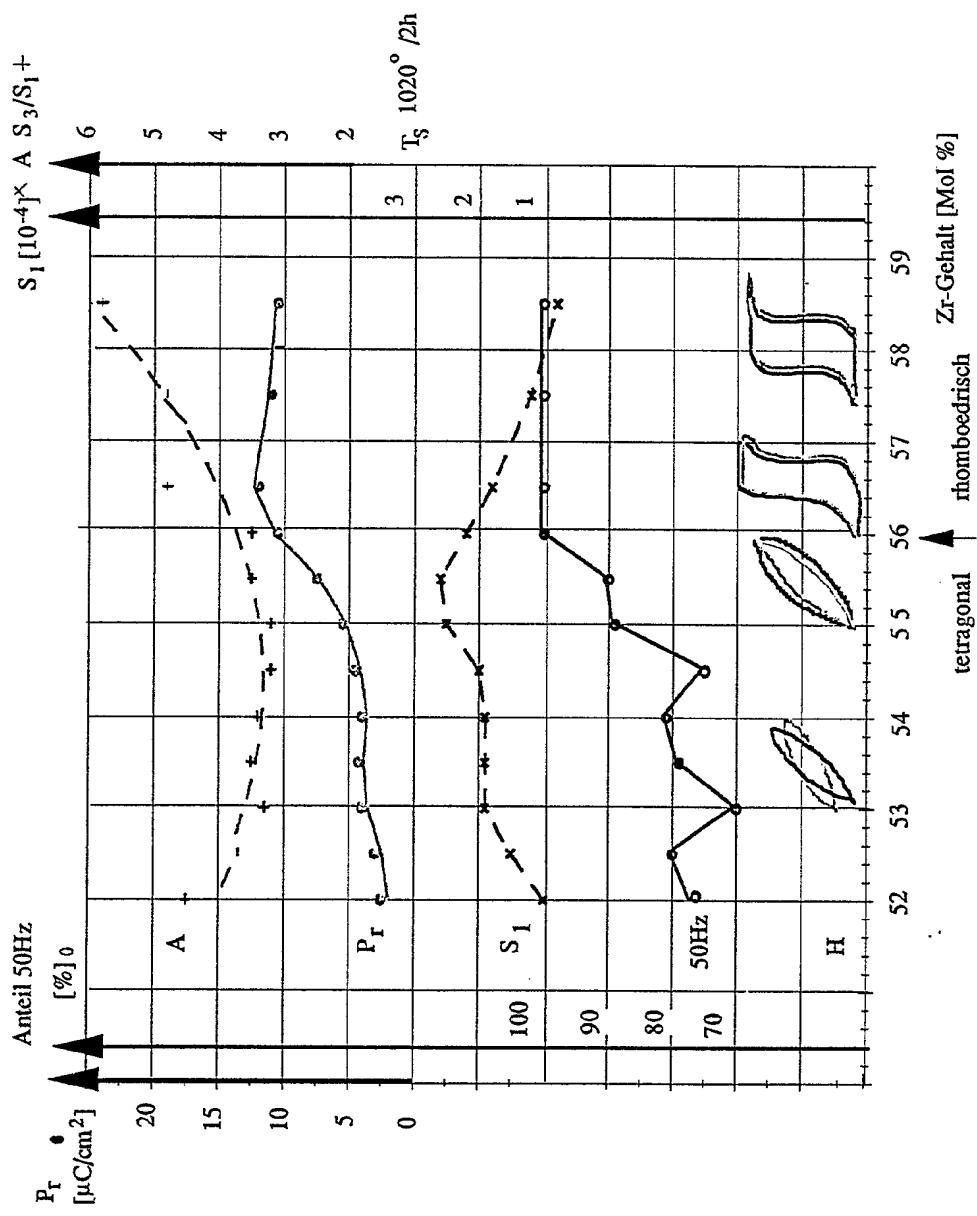


Abb. 2